日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-019659

[ST.10/C]:

[JP2002-019659]

出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 3月 7日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-019659

【書類名】 特許願

【整理番号】 2030240001

【提出日】 平成14年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 08/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 森本 廉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式

会社内

【氏名】 森田 清之

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池及び半導体装置及びそれらの使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料極と空気極、及び電解質膜の3つを含んで構成される膜/電極接合体を、空気もしくは燃料の溝状流路をそれぞれ形成した2枚の半導体板で挟んだ構成において、前記半導体板を前記燃料極もしくは前記空気極の集電体として用いることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】前記半導体板の表面の少なくとも一部に、前記燃料極もしくは前記空気極と前記半導体板間のコンタクト抵抗低減目的のコンタクト層を設けることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】前記半導体板の前記コンタクト層が、前記半導体板と同じ導電型の縮退した不純物層であることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項4】前記半導体板の母材料がシリコンであって、前記半導体板の前記 コンタクト層が、縮退した不純物層上にメタルシリサイド膜を形成した積層構造 であることを特徴とする請求項2又は3に記載の燃料電池。

【請求項5】前記半導体板の前記コンタクト層が、結晶欠陥が誘起されたダメ ージ層で構成されていることを特徴とする請求項2に記載の燃料電池。

【請求項6】前記半導体板内に形成された前記空気流路の空気への露出面の少なくとも一部が撥水処理されていることを特徴とする請求項1から5の何れかに記載の燃料電池。

【請求項7】前記半導体板内に形成された流路において、空気もしくは燃料と接触している前記流路表面の少なくとも一部に、前記半導体板と同じ導電型の縮退した不純物層が設けられていることを特徴とする請求項1から5の何れかに記載の燃料電池。

【請求項8】請求項1から7の何れかに記載の燃料電池を使用する方法であって、空気極が大気開放型である場合、空気極を地面側に向けて設置、もしくは保持して動作させることを特徴とする燃料電池の使用方法。

【請求項9】第1の半導体板、燃料極、電解質膜、空気極、第2の半導体板を 順次積層、接合することにより構成された燃料電池において、前記第1の半導体 板の前記燃料極側に燃料流路が、前記第2の半導体板の前記空気極側に空気流路がそれぞれ形成されており、また前記第1の半導体板の前記燃料極接合面との反対面に絶縁膜、半導体層がさらに積層され、さらに前記半導体層上に少なくとも1個以上の素子が形成され、かつ前記第1の半導体板と前記素子の接地電位配線の一部が前記絶縁膜の一部に設けた開口部を介して電気的に接続され、加えて外部配線により前記素子の電源供給配線の一部が前記第2の半導体板に接続されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項10】第1の半導体板、燃料極、電解質膜、空気極、第2の半導体板を順次積層、接合することにより構成された燃料電池において、前記第1の半導体板の前記燃料極側に燃料流路が、前記第2の半導体板の前記空気極側に空気流路がそれぞれ形成されており、また前記第2の半導体板の前記空気極接合面との反対面に絶縁膜、半導体層がさらに積層され、さらに前記半導体層上に少なくとも一個以上の素子が形成され、かつ前記第2の半導体板と前記素子の電源供給配線の一部が前記絶縁膜の一部に設けた開口部を介して電気的に接続され、加えて外部配線により前記素子の接地電位配線の一部が前記第1の半導体板に接続されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項11】前記半導体層がシリコンかつ前記素子がnチャネルMOSトランジスタであって、前記nチャネルMOSトランジスタのソース電極と基板電極がともに前記第1の半導体板に接続され、かつドレイン電極とゲート電極がともに前記第2の半導体板に接続されていることを特徴とする請求項9又は10に記載の半導体装置。

【請求項12】前記半導体層がシリコンかつ前記素子がpチャネルMOSトランジスタであって、前記pチャネルMOSトランジスタのソース電極とゲート電極がともに前記第1の半導体板に接続され、かつドレイン電極と基板電極がともに第2の半導体板に接続されていることを特徴とする請求項9又は10に記載の半導体装置。

【請求項13】請求項9、11、12のうちいずれか1つに記載の半導体装置を使用する方法であって、空気極が大気開放型である場合、空気極を地面側に向けて設置、もしくは保持して動作させることを特徴とする半導体装置の使用方法

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、携帯型機器向けのマイクロ電源技術分野に関し、特に安価で軽量、 超薄型でかつ出力特性の安定した燃料電池と、燃料電池がチップ内に内蔵された 高付加価値の半導体装置、及びそれらの使用方法を提供するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、携帯機器用2次電池として燃料電池が注目を集めている。これまで携帯 機器用2次電池として最も広く使われてきたリチウム電池に比べ、燃料電池はエ ネルギー密度が約一桁大きく、同一質量で比較した場合、電池の保持時間が4~ 5倍長くなるというメリットを有している。また、水素、メタンガスもしくはア ルコールなどの燃料を補充するだけで瞬時に充電が完了し、充電時間は殆ど必要 ない。さらに、発電中は水分しか発生しないため、環境負荷が極めて低い。種々 の燃料電池の中でも、低出力の民生機器用途向けに最近盛んに研究開発が進めら れているのは、高分子固体電解質型燃料電池(PEFC:Polymer El ectrolyte Fuel Cell)と呼ばれる種類である。これは、室 温~100℃という低温で動作するため始動・停止に時間を要さず、また燃料電 池の中でも特に高いエネルギー密度を有するため、より電池のコンパクト化、軽 量化が図れるという理由による。 P E F C の燃料流路を形成するセパレータとし てこれまで用いられてきたグラファイト材料は、材料コストが高い上に、直接N C工作機械などで切削して溝加工を行っており、大量生産が難しく加工コストが 高い、加えて小型化が難しいという欠点を有していた。また、燃料や空気の一部 がグラファイト材料中のボイドなどを介して外部へ漏れだしてしまうという課題 があった。そのため、グラファイト製セパレータの持つ課題を克服しうる代替材 料の研究が盛んに行われている。最近、韓国Ajou大学のシムらはエレクトロ ニクス・アンド・コミュニケーション・エンジニアリング・ジャーナル(第13 巻、1号、43-47頁、2001年)で、グラファイト製セパレータよりも低

コスト化、小型化が容易な、シリコン製セパレータを用いたマイクロ燃料電池を 報告している。図13はシムらの報告したマイクロ燃料電池の断面模式図であり 、10は高分子固体電解質膜、60は燃料極、61は空気極、14は燃料流路、 16は空気流路、62は燃料流路を加工したn型(100)面方位シリコン基板 、63は空気流路を加工したn型(100)面方位シリコン基板、64はシリコ ン熱酸化膜である。図13において、燃料であるメタノール水溶液が紙面手前側 から奥手に向かって、燃料流路14に供給される。なお、燃料極60、空気極6 1はともに、密着層である膜厚300nmのクロム薄膜上に膜厚50nmの金薄 膜を積層した膜で構成されている。燃料極60ではメタノール水溶液が金の触媒 作用により、電子とプロトンと二酸化炭素に分解($CH_3OH + H_2O \rightarrow 6e^- + e^ 6\,\mathrm{H}^+$ $+\,\mathrm{CO}_2$) される。このプロトン原子は厚さ $1\,0\,0\,\mu\,\mathrm{m}$ の高分子固体電解質 膜10中を空気極61側に拡散し、空気極61で空気中の酸素原子と結合し水が 生成される。この空気極 6 1 での反応により電子が消費される(1. 5 O_2 + 6 e^- +6 H^+ →3 H_2 O)。前記2つの反応式により、燃料極61側では電子が6 個生成され、一方、空気極61側では電子が6個消費されることがわかる。その 結果、電子が燃料極60から空気極61側に向かって流れ、電池として機能する ことがわかる。図13の燃料電池の場合、溝を加工した厚み475μmのシリコ ン基板62及び63は厚さ1.5μmのシリコン熱酸化膜64によってそれぞれ 燃料極60、空気極61側と絶縁分離されている。そのため、シリコン基板62 及び63は単なる流路の構造母体として機能している。図13において、燃料流 路14及び空気流路16の幅、深さはそれぞれ250μm、50μmである。ま た試作した燃料電池全体の面積は16mm×16mmで厚さが1.5mmと非常 に薄型化が図られている。シリコン基板をセパレータ材料に用いることで、シリ コン極微細加工技術によるサブミクロンオーダーの髙精度加工と、大口径シリコ ンウェハーの一括加工による低コスト化が同時に実現される。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、図13のような燃料電池の構成をとった場合、損失が大きく出力が低下してしまうという課題を有していた。上述したように、燃料が触媒作用

を持った燃料極60と接してプロトンが生成し、それが高分子固体電解質膜10中を拡散して空気極61に到達して酸素と結合する。図13の構成では、高分子固体電解質膜10表面に燃料極60が形成されていない箇所(図中A:幅250μm/溝)が存在する。このA領域ではプロトンの注入効率が著しく低下するため、膜10の単位面積あたりのプロトン伝導度が低くなって(膜の抵抗値が大きくなる)電圧降下ロスが発生し、結果的に出力電流、電圧ともに小さくなってしまう。実際、試作された図13の燃料電池では、触媒電極材料として白金(Pt)ほど触媒効率の高くない金(Au)を用いたことにも起因するが、通常のメタノール燃料タイプの燃料電池で報告されている値に比べ、出力電圧は約1/5の約0.1 V程度しか得られていない。

[0004]

本発明の目的は、前記従来の課題を解決し、安価で軽量、コンパクトかつ出力 低下の少ない燃料電池、及び燃料電池を電源としてチップ内に内蔵した高付加価 値の半導体装置、及びそれらの使用方法を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池は、燃料極と空気極、及び電解質膜の3つを含んで構成される膜/電極接合体を、空気もしくは燃料の溝状流路をそれぞれ形成した2枚の半導体板で挟んだ構成において、前記半導体板を前記燃料極もしくは空気極の集電体として備えている。これにより、燃料から触媒作用でプロトンを取り出すための燃料極が、電解質膜全面に形成されているため、発生したプロトンを効率良く電解質膜に供給できるようになり、電池の出力低下を抑制することが可能となる。また、燃料及び空気流路を半導体基板中に形成することから、半導体プロセスを用いた高精度な加工と量産効果による低コスト化、薄層化が同時に実現できる

[0006]

前記燃料電池は、前記半導体板の表面の少なくとも一部に、前記燃料極もしく は空気極との接触抵抗低減目的のコンタクト層を備えている。これにより、前記 燃料・空気流路を形成した前記半導体板と前記燃料極及び前記空気極とのコンタ クト抵抗を十分低く抑えることができ、前記燃料・空気極から極めて効率のよい 集電が可能になる。

[0007]

前記燃料電池は、前記コンタクト層が前記半導体板と同じ導電型の縮退した不 純物層であるという特徴を有している。これにより、前記燃料・空気流路を形成 した前記半導体板と前記燃料極及び前記空気極とのコンタクト抵抗を十分低く抑 えることができ、前記燃料・空気極から極めて効率のよい集電が可能になる。

[0008]

前記燃料電池は、前記半導体板の母材料がシリコンであって、前記半導体板の前記コンタクト層が、縮退した不純物層上にメタルシリサイド膜を形成した積層構造であるという特徴を有している。これにより、前記半導体板と前記燃料・空気極の間の安定したオーミックコンタクトが得られ、かつ前記半導体板の導電型としてp型もしくはn型のどちらでも使えるようになり燃料電池設計の自由度が広がる。

[0009]

前記燃料電池は、前記半導体板の前記コンタクト層が、結晶欠陥が誘起された ダメージ層で構成されていることを特徴とする。結晶ダメージ層は低温でも形成 可能で、前記半導体板と前記燃料極及び空気極の間の低抵抗コンタクトが耐熱性 の低い系においても実現可能である。

[0010]

前記燃料電池は、前記半導体板内に形成された前記空気流路の空気への露出面の少なくとも一部に撥水処理が施されていることにより、生成した水を効率よく蒸発・排出させることができ、空気流路での水結露による酸素供給能力低下を抑制できる。これにより、常に安定した出力が得られる。

[0011]

前記燃料電池は、前記半導体板内に形成された流路において、空気もしくは燃料と接触している前記流路表面の少なくとも一部に、前記半導体板と同じ導電型の縮退した不純物層が設けられていることにより、低抵抗な前記不純物層に選択的に電流を流すことが出来る。前記不純物層をヒーターとして用いることにより

流路内壁の温度を上げることが可能となり、流路の目詰まり解消や、燃料電池廃棄時に人体に有毒なメタノール燃料を完全に蒸発させることが可能となる。

[0012]

本発明の燃料電池の使用方法は、前記燃料電池の前記空気極が大気開放型である場合、前記空気極を地面側に向けて設置、もしくは保持して動作させることにより、生成した水分が速やかに重力で排出され、前記空気流路での水結露による酸素供給能力低下を抑制でき、常に安定した出力が得られる。

[0013]

本発明の半導体装置は、第1の半導体板、燃料極、電解質膜、空気極、第2の 半導体板を順次積層、接合することにより構成された燃料電池において、前記第 1の半導体板の前記燃料極側に燃料流路が、前記第2の半導体板の前記空気極側 に空気流路がそれぞれ形成されており、また前記第1の半導体板の前記燃料極接 合面との反対面に絶縁膜、半導体層がさらに積層され、さらに前記半導体層上に 少なくとも一個以上の素子が形成され、かつ前記第1の半導体板と前記素子の接 地電位配線の一部が前記絶縁膜の一部に設けた開口部を介して電気的に接続され 、加えて外部配線により前記素子の電源供給配線の一部が前記第2の半導体板に 接続されており、この構成により、チップ内に燃料電池を電源として内蔵した、 極めてコンパクトかつ高機能な半導体集積回路が実現できる。

[0014]

本発明の半導体装置は、第1の半導体板、燃料極、電解質膜、空気極、第2の 半導体板を順次積層、接合することにより構成された燃料電池において、前記第 1の半導体板の前記燃料極側に燃料流路が、前記第2の半導体板の前記空気極側 に空気流路がそれぞれ形成されており、また前記第2の半導体板の前記空気極接 合面との反対面に絶縁膜、半導体層がさらに積層され、さらに前記半導体層上に 少なくとも一個以上の素子が形成され、かつ前記第2の半導体板と前記素子の電 源供給配線の一部が前記絶縁膜の一部に設けた開口部を介して電気的に接続され 、加えて外部配線により前記素子の接地電位配線の一部が前記第1の半導体板に 接続されており、この構成により、燃料電池が前記空気極上に形成されるため、 チップ内に電源が内蔵された、極めてコンパクトかつ高機能な半導体集積回路が 実現できる。

[0015]

前記半導体装置は、前記半導体膜がシリコンかつ前記素子がnチャネルMOSトランジスタであって、前記nチャネルMOSトランジスタのソース電極と基板電極がともに前記第1の半導体板に接続され、かつドレイン電極とゲート電極がともに前記第2の半導体板に接続されており、前記nチャンネルMOSトランジスタのしきい値電圧で前記燃料電池の出力電圧下限を設定することが可能となる。また、前記nチャンネルMOSトランジスタのサイズを変えることにより、前記燃料電池の出力電流制限を設定することも可能となる。

[0016]

前記半導体装置は、前記半導体層がシリコンかつ前記素子がpチャネルMOSトランジスタであって、前記pチャネルMOSトランジスタのソース電極とゲート電極がともに前記第1の半導体板に接続され、かつドレイン電極と基板電極がともに第2の半導体板に接続されており、前記pチャンネルMOSトランジスタのしきい値電圧で前記燃料電池の出力電圧下限を設定することが可能となる。また、前記pチャンネルMOSトランジスタのサイズを変えることにより、前記燃料電池の出力制限電流を設定することも可能となる。

[0017]

本発明の半導体装置の使用方法は、前記燃料電池の前記空気極が大気開放型である場合、前記空気極を地面側に向けて設置、もしくは保持して動作させることにより、生成した水分が速やかに重力で排出され、前記空気流路での水結露による酸素供給能力低下を抑制でき、常に安定した出力が得られる。

[0018]

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

[0019]

(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態は、燃料極と空気極、及び電解質膜の3つを含んで構成される膜/電極接合体を、空気もしくは燃料の溝状流路をそれぞれ形成した2

枚のシリコン基板で挟んだ構成において、前記半導体板を前記燃料極もしくは前記空気極の集電体として用い、前記半導体板の表面の少なくとも一部に、前記燃料極もしくは前記空気極と前記半導体板間のコンタクト抵抗低減目的のコンタクト層を設けることを特徴とする。

[0020]

図1(a)、(b)はそれぞれ本実施形態の燃料電池の断面模式図、及び空気 極側から見た上面図である。

[0021]

図1(a)に示すように、本実施形態の燃料電池は、膜厚100μm程度のパ ーフルオロスルホン酸系ポリマなどの高分子固体電解質膜10両面に、白金(P t) 薄膜などの燃料電極触媒層11と空気電極触媒層12が形成されている。燃 料流路14を形成したn型シリコン製セパレータ13は、燃料電極触媒層11に シリコン/触媒電極間オーミックコンタクト層17を介して接続され、空気流路 15を形成したp型シリコン製セパレータ15は、同じくシリコン/触媒電極間 コンタクト層17を介して空気電極触媒層12に接続されている。ここでシリコ ン/触媒電極間オーミックコンタクト層17は縮退した不純物拡散層と白金シリ サイド膜の多層膜である。図1(a)で示した燃料電池は、後で説明するが大気 開放型とよばれる種類で、空気流路15がp型シリコン基板の裏面まで貫通する 形で加工されている。大気開放型では、空気極への酸素供給は、大気圧の空気か ら空気電極触媒層12に対して自然供給の形で行われている。また、空気極側で 反応生成した水は大気中に自然蒸発する形で排出される。一方、燃料である水素 ガスやメタノール水溶液は、微小ポンプ、もしくは自然対流によって燃料流路1 4内を紙面手前から奥に向かって供給される。燃料流路14の典型的な幅は約2 00μm、深さは約100μmであり、例えば6インチシリコン基板を材料に用 いた場合、n型シリコン製セパレータ13の厚みは約650μmである。空気流 路16の幅は約200μm、溝深さは基板厚さに等しい約650μmである。図 1 (a)においてn型シリコン製セパレータ13は燃料流路14の形成母体とし ての役割の他、燃料電極触媒層11で発生した電子を外部回路に取り出すための 集電体としても機能しており、これが図13のシムらの従来例と大きく異なる点 である。集電された電子は、n型シリコン製セパレータ13の裏面に設けられている縮退したn型不純物拡散層などのn型コンタクト層18、厚さ1 μ m程度のアルミ薄膜などの金属膜パターン20、直径50 μ mの金線などのワイヤーボンディング用金属配線21 を介して負荷に供給される。一方、空気極側では燃料極側とは逆に、外付けの金属配線21 から、金属膜パターン20、p型コンタクト層19 を介してp型シリコン製セパレータ15に供給される。図1 (a) に矢印で示した様に、実際の電流は説明した電子の流れと逆向きに流れる。現在、市販されている低抵抗シリコン基板の比抵抗は約10 m Ω ·c mであるが、基板厚みを650 μ mと仮定、かつコンタクト抵抗を無視してセパレータの単位面積当たりの抵抗値を見積もると約65 m Ω /c m 2 となり、十分低い抵抗値が実現可能であることがわかる。例えば100 mAの電流を出力した場合のセパレータ部での電圧降下口スは6.5 mVとなり、出力電圧に対して殆ど無視できる。

[0022]

以上のようにシリコン基板をセパレータ材料に用いると、厚さが1.5mmにも満たない超薄型燃料電池が実現できる。シリコンは地球資源として豊富で、人体に無害、安価な材料コストなど様々なメリットを有している。また、化学的にも安定で、プロトンの存在により酸性を示す燃料流路14内においても腐食の心配がない。加えて燃料はシリコンを透過しないため、燃料漏洩の恐れもない。さらにはシリコン基板自体の優れた厚み均一性や表面平坦度と、シリコン極微細加工技術の組み合わせにより、極めて精密な加工が可能である。しかも大口径シリコンウェハーを半導体プロセスラインで一括処理することで、同一ウェハー上に大量のセパレータが同時に量産されるため、加工コストが従来のセパレータ材料に比べて大幅に低減できる。

[0023]

シリコンをセパレータ材料に用いるという概念は、図13に示したシムらの従来例と基本的に同じであるが、上述したように半導体板を燃料流路の基体としてだけでなく、集電体として用いるという違いがある。この特徴を生かして、図2に示すような積層型燃料電池を実現することができる。図2は3つの燃料電池を積層して直列接続した例で、電池面積は一定のまま、図1(a)に比べ出力電圧

を3倍にすることができる。図2の燃料電池の構成は図1 (a)と本質的に同じであるが、(1)空気をポンプ等で送風供給する、(2)シリコン製セパレータの導電型を全てn型(p型でも可)とする、(3)両面に燃料流路14と空気流路16を形成したシリコン製セパレータ9を用いるなどの点を若干変更する必要がある。シリコンは燃料や空気の遮断性に優れているため、同一基板の両面にこれらを流しても互いに混合してしまうことはない。図2のような積層構成は、本実施形態のようにシリコン製セパレータを集電体として用いて、はじめて実現可能となるものであり、従来のシムらの構成では実現困難である。

[0024]

次に本実施形態と従来例の更なる違いについて説明する。従来例(図13(a))において丸印で囲んだA部に相当する箇所を図1(a)でB部とした。両図のA部とB部を比較すると、本実施形態では、高分子固体電解質膜10上に燃料電極触媒層11が切れ目なく連続的に形成されているのに対し、図13の従来例では高分子固体電解質膜10表面に燃料極60の未形成部(溝当たり250μm)がある。この未形成部には、電極触媒作用で燃料から生成されたプロトンが効率よく電解質膜中に注入されないため、大きな出力損失を生じてしまう。従来例では空気極側にも同様な空気極61の未形成部があり、更なる出力損失が生じることになる。一方、本実施形態の燃料電池においてはこの様な出力低下は生じない。

[0025]

なお、本実施形態では燃料電極触媒層にn型、空気電極触媒層にp型導電型の シリコン製セパレータを用いたが、どちらの導電型を用いても良い。これにより 、燃料電池設計の自由度が大きくなる。

[0026]

また、本実施形態ではシリコン/電極触媒間オーミックコンタクト層として縮 退した不純物拡散層と白金シリサイド膜の多層膜としたが、白金シリサイド膜の かわりに縮退した不純物拡散層のみ、もしくはメタル薄膜の単層膜を用いても良 い。これにより、製造工程がより簡略化できる。

[0027]

なお、本実施形態ではシリコン製セパレータ13及び15がそれぞれ燃料及び 空気に接する部分でシリコンが露出しているが、シリコン酸化膜、もしくはシリ コン酸窒化膜、白金薄膜、ルテニウム膜、パラジウム薄膜、クロム膜、メタルシ リサイド膜、もしくはこれらの積層膜に覆われていてもよい。

[0028]

また、本実施形態ではシリコン製セパレータ13及び15内の抵抗率はコンタクト層を除きほぼ均一であるが、燃料及び空気に接する部分に不純物濃度を上げた低抵抗層を形成しても良い。これにより、低抵抗層のみに外部から選択的に電流を流すことが出来る。前記低抵抗層をヒーターとして用いることにより流路内壁の温度を制御することが可能となり、流路の目詰まり解消や、燃料電池廃棄時に人体に有毒なメタノール燃料を完全に蒸発させることが可能となる。

[0029]

なお、本実施形態では空気流路の空気導入口が図1 (b) に示すように大きく開口されていたが、図3 (a)、(b) にそれぞれ断面模式図と空気極側からの上面図を示すような、空気導入部のシリコンが微細な格子状に加工されていても良い。図3 (b) の円形部拡大図(図3 (c)) が示すような、シリコングリッド29を導入したp型シリコン製セパレータ15を用いることにより、開口部寸法は10μm角となり、空気極へのゴミや埃の進入を効果的に防ぐことが可能となる。

[0030]

また、本実施形態では、燃料流路と空気流路の溝は互いに平行方向に形成されているが、互いに直行、もしくは任意の角度で形成されていても良い。どの場合においても、燃料電池の特性上、何ら影響はない。

[0031]

本実施形態の燃料電池の製造手順を図面に基づき説明する。図4 (a)~(d) は本実施形態の燃料電池の工程断面模式図である。同じく図5 (a)~(c) は図4 (d)に続く工程の断面模式図を示している。図4 (a)において、まず、両面研磨したn型シリコン基板70の第1の面に燐原子を加速電圧80keV、ドーズ量1E15cm⁻²でイオン注入を行い、縮退したn型不純物拡散層71

を全面形成する。次にn型シリコン基板70の第2の面に第1のレジストパター ン22を形成した後、同条件でイオン注入工程を行い、n型コンタクト層18を 形成する(図4(a))。さらに第1のレジストパターン22を酸素プラズマ中 で除去した後、窒素雰囲気中で900℃、30分の電気炉熱処理を行う。これに より、n型コンタクト層18とn型不純物拡散層71に注入した燐原子の電気的 活性化とイオン注入ダメージによる結晶欠陥層の回復処理を行う。次に、n型不 純物拡散層71に砒素原子を加速電圧25keV、ドーズ量5 E 1 4 cm゚゚にて 注入を行った後、700℃、30秒の急速加熱処理工程を行う。さらにn型シリ コン基板70を5wt%の希弗酸中に1分浸漬させた後、n型不純物拡散層71 上にスパッタ法により白金薄膜72を約50nm堆積する(図4(b))。次に 、窒素雰囲気中にて1000℃、30秒の急速加熱処理にて白金薄膜72とn型 不純物拡散層71中のシリコンを反応させ、白金シリサイド膜25を形成する。 さらに基板の第2の面にスパッタ法にてアルミ薄膜を約800nm堆積した後、 第2のレジストパターン24を形成、ドライエッチングを行うことにより、金属 膜パターン20を形成する(図4(c))。次に、第2のレジストパターン24 を酸素プラズマにより除去した後、n型シリコン基板70の第2の面に全面レジ スト膜26の塗布を行う。さらに基板の第1の面に厚さ30μmの第3のレジス トパターン27を形成する(図4(d))。次にこのレジストパターン27をマ スクとして高選択比のシリコンドライエッチングを行い、深さ100μmの燃料 流路14を形成する(図5(a))。この後、全面レジスト膜26と第3のレジ ストパターン27の除去を行う。これにより、燃料流路14を加工したn型シリ コン製セパレータ13が完成する。なお、図5(a)のn型シリコン製セパレー タ13においては、図1(a)におけるシリコン基板/電極触媒間オーミックコ ンタクト層17が、縮退したn型不純物拡散層70と白金シリサイド膜25の積 層膜として表されている。次に、図4(a)~図5(a)の手順を繰り返すこと により、空気流路16を加工したp型シリコン製セパレータ15が形成できる。 なお、この図5(b)のp型シリコン製セパレータ15を下から見た図は図1(b)に等しい((図5(b))。最後に、髙分子固体電解質膜10の両面に白金 薄膜などの燃料電極触媒層11と空気電極触媒層12を形成した膜・電極接合体 を、 n型シリコン製セパレータ13と p型シリコン製セパレータ15で挟み込み、数kg~数+kg/cm²の圧力下で120℃、90秒の熱処理を加えて両シリコン製セパレータを膜・電極接合体に圧着接合させ燃料電池が完成する((図5(c))。

[0032]

以上説明してきたように本実施形態の燃料電池は、シリコン半導体プロセスにより形成可能で、と完全互換性であり、大口径シリコンウェハーを用いることにより大量のシリコン製セパレータが一度に量産可能であり、大幅なコストダウンを図ることができる。

[0033]

なお、本実施形態では、n型コンタクト18とシリコン基板/電極触媒間オーミックコンタクト層17が同一基板の両面に別々に形成されているが、図6に示すように同一面内に形成しても良い。これにより、燃料電池の面積は若干大きくなるが、さきに説明したセパレータの製造工程を大幅に簡略化できる。

[0034]

(第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態は、燃料極と空気極、及び電解質膜の3つを含んで構成される膜/電極接合体を、空気もしくは燃料の溝状流路をそれぞれ形成した2枚の半導体板で挟んだ構成において、前記半導体板を前記燃料極もしくは空気極の集電体として備えるもので、かつ前記半導体板内に形成された空気流路の空気への露出面の少なくとも一部に撥水処理が施されていることを特徴とする。

[0035]

以下、図面を用いて本発明の第2の実施形態を説明する。図7は本発明の第2の実施形態である燃料電池の断面模式図である。基本的な電池の構成は、図1(a)に示した本発明の第1の実施形態とほぼ同じであり、図番の共通するものについては説明を省略する。第2の実施形態の構成上の特徴は、図7に示すような空気流路16の表面に撥水処理膜28が施されている点である。撥水処理とは、例えばHMDS(Hexamethyldisilazane)のスピンコート塗布や、レーザ照射及び超高真空中での熱処理などによりシリコン表面を荒らし

て数 n mの凹凸を形成することを指す。以下に、撥水処理膜 2 8 を設けたことによる効果を図 1 4 を用いて説明する。図 1 4 (a)、(b)はそれぞれ常圧型、大気開放型の燃料電池の断面模式図であり、同図(c)には両タイプの出力電圧一電流密度の特性図を示している。図 1 4 (a)、(b)で5 3 はアノード側セパレータ、5 4 はカソード側セパレータである。図 1 4 (a)の常圧型燃料電池では、ポンプなどの補機類で燃料及び空気を供給するため、空気極側で生成した水は効率よく排除される。従って、高い出力電流密度で使用し続け、水生成が激しい状態であって酸素供給が妨げられることはない。一方、大気開放型では図 1 4 (b)に示しすように、高い出力電流密度で使い続けると生成した水 7 4 がうまく排出されず空気流路内にたまってしまう。その結果、空気極への酸素供給が妨げられ、同図(c)に示すように出力電圧が大きく下がってしまう。本発明の第 2 の実施例形態によれば、空気流路の壁に撥水処理が施されているため、生成した水が効率よく排出される。これにより酸素供給不足による出力低下を著しく抑制することが可能となる。

[0036]

また、本実施形態の燃料電池を、空気極を地面側に向けて設置、もしくは保持して動作させれば、重力で生成した水が効率よく排出され、出力低下がさらに抑制できる。

[0037]

(第3の実施形態)

本発明の第3の実施形態は、第1の半導体板、燃料極、電解質膜、空気極、第2の半導体板を順次積層、接合することにより構成された燃料電池において、前記第1の半導体板の前記燃料極側に燃料流路が、前記第2の半導体板の前記空気極側に空気流路がそれぞれ形成されており、また前記第1の半導体板を前記燃料極に接合させた面の反対面に絶縁膜、半導体層がさらに積層され、さらに前記半導体層上に少なくとも一個以上の素子が形成され、かつ前記第1の半導体板と前記素子の接地電位配線の一部が前記絶縁膜の一部に設けた開口部を介して電気的に接続され、加えて外部配線により前記素子の電源供給配線の一部が前記第2の半導体板に接続されていることを特徴とする。

[0038]

本発明の第3の実施形態について図面をもとに説明する。図8は本実施形態に おける半導体装置の断面模式図を示しており、図中の図番は、10は髙分子周体 電解質膜、11は燃料電極触媒層、12は空気電極触媒層、13はn型シリコン 製セパレータ、14は燃料流路、15はp型シリコン製セパレータ、16は空気 流路、17はシリコン基板/電極触媒間オーミックコンタクト層、30はn型基 板コンタクト層、31は埋め込み酸化膜層、32はpウェルコンタクト層、33 はnウェルコンタクト層、34はp型ソース電極、35はp型ドレイン電板、3 6はn型ドレイン電極、37はn型ソース電極、38はゲート絶縁膜、39はn 型ゲート電極、40はp型ゲート電極、41は素子分離絶縁膜、42は層間絶縁 膜、43はアルミ配線、44はpウェル、45はnウェルである。次に、本実施 形態の半導体装置の構成概略を説明する。図8は、燃料電池をマイクロ電源とし てチップ内に内蔵した半導体集積回路であり、第1の実施形態である燃料電池の n型シリコン製セパレータ13上に、埋め込み酸化膜層31と単結晶シリコン層 が積層されている。ここでは単結晶シリコン層に形成された集積回路の例として 、デジタル回路の基本素子であるCMOSインバータ(pチャネルMOSトラン ジスタとnチャネルMOSトランジスタで構成)を記載してある。CMOSイン バータ回路の接地電位配線(図8中のVss)の一部は素子分離絶縁膜41と層 間絶縁膜42を介して、燃料電池のn型シリコン製セパレータ13に接続されて おり、この経路で負荷回路に電子が供給される。一方、回路の電源供給配線(図 8中のVdd)の一部は外部の金属配線21を介してp型シリコン製セパレータ 15側に接続されている。また、CMOSインバータの入力及び出力配線は図中 にそれぞれVin、Voutと記載されている。このように、チップ直下に燃料 電池を配置した構成がとれるのは、シリコン製セパレータを流路の構造体として だけではなく、電極触媒層からの集電体としても用いた第1の実施形態の燃料電 池を用いた構造を採用したことによる。

[0039]

また、本実施形態の燃料電池を携帯機器に用いる場合、室温から60℃程度で 用いるため、燃料電池部の発生熱による半導体素子の特性劣化の恐れはない。こ のような熱の相互間の影響を少なくするためには、熱伝導率が低い埋め込み酸化 膜31の膜厚をさらに厚くすればよい。

[0040]

以上のように、本実施形態の半導体装置によれば、リチウムイオン電池などに 比べて約約1桁エネルギー密度の高い燃料電池を内蔵電源とした高機能な半導体 集積回路が実現でき、極めてコンパクトで駆動時間の長い携帯機器が実現できる

[0041]

なお、本実施形態の半導体装置では燃料電池を単セル構成としたが、半導体回路での使用電圧が高い場合には、代わりに図2のような積層セル構成した燃料電池を用いても良い。

[0042]

さらに、本実施形態の半導体装置では、燃料極側に半導体集積回路を形成する 例を示したが、空気極側あるいは両極に設けても全く同等な効果が得られる。

[0043]

なお、本実施形態の半導体装置はシリコン製セパレータ上にシリコン半導体素子を形成したが、他の化合物半導体、例えばGaNやSiCなどを半導体材料として用いても良い。これらの化合物半導体素子は100℃以上の高温でも用いることができ、PEFC以外の高温動作タイプの燃料電池にも本実施形態が適用可能となる。

[0044]

さらに、本実施形態の半導体装置において、空気極を地面側に向けて設置、も しくは保持して動作させれば、空気極側の生成した水が重力で効率よく排出され 、出力低下が抑制できる。

[0045]

本実施形態の半導体装置の製造工程を以下に説明する。図9(a)、(b)は本実施形態の半導体装置の製造工程を表す断面模式図であり、図10(a)、(b)は図9(b)に続く工程の断面模式図を示している。図9(a)ではSOI(Silicon On Insulator)基板と呼ばれる市販品上にCM

OSインバーターを形成している。図9 (a) に付与された図番は基本的に図8 と同じであり、回路上にプラズマ窒化膜などのパッシベーション膜50が堆積さ れている点と、基体としてn型シリコン基板70が用いられている点が異なる。 また、パッシベーション膜50はボンディング配線用の絶縁膜開口部49が開口 されている。図中で、n型シリコン基板70は、面方位(001)、オリフラ方 位<110>、比抵抗が10mΩ・cm程度の低抵抗基板であり、埋め込み酸化 膜31の膜厚は約400nm、単結晶シリコン層の膜厚は約100nmである。 なお、図9(a)に至るまでの工程は極めて一般的な標準CMOS工程を用いれ ば良いため、詳細な説明は行わない。SOI基板上にCMOSインバータ回路を 形成した(図9 (a))後、5wt%程度の希弗酸に基板全体を30秒浸漬させ 、さらにCMOSインバータを形成していない面を工程処理面として、砒素原子 を加速電圧 2 5 k e V、ドーズ量 5 E 1 4 c m⁻²にて注入を行った後、 2 0 0 ℃ 、1分の急速加熱処理工程を行う。次にニッケル膜をスパッタ法もしくは真空蒸 着法にて約50nm堆積させる。さらに、400℃、1分の急速加熱処理工程に より第2のメタルシリサイド膜47としてニッケルシリサイド膜を形成する。こ の時の熱処理は、アルミ配線43の融点を越えてはならない。次に、厚さ30μ mの第4のレジストパターン46を形成した後、ドライエッチングを行うことで n型シリコン基板に幅200μm、深さ100μmの溝加工を行い、燃料流路1 4を設けたn型シリコン製セパレータ13を形成する(図9(b))。さらに、 別のp型シリコン基板を用いて、図4、図5で説明したシリコン製セパレータの 製造方法に基づき、空気流路16を作製したp型シリコン製セパレータ15を作 製する(図10(a))。最後に、空気電極触媒層11、燃料電極触媒層12、 高分子固体電解質膜10から構成される膜・電極接合体を、CMOSインバータ 回路を具備した n型シリコン製セパレータ13と p型シリコン製セパレータ15 で挟み込み、数kg~数+kg/cm²の圧力下で120℃、90秒の熱処理を 加えて両シリコン製セパレータを膜・電極接合体に圧着接合させ、本実施形態に 係る半導体装置が完成する(図10(b))。

[0046]

以上のように既存の半導体技術を適用することにより、他の2次電池に比べ極

めて高いエネルギー密度を有した燃料電池をチップに内蔵した高機能な半導体集 積回路が容易に実現される。本実施形態の半導体装置を携帯機器に用いることに より、一層の軽量化、コンパクト化、長時間駆動を可能にすることができる。

[0047]

(第4の実施形態)

本発明の第4の実施形態は、第3の実施形態の半導体装置において、CMOSインバータ回路のかわりにnチャネルMOSトランジスタを用いて、nチャネルMOSトランジスタのソース電極と基板電極がともに燃料極側のシリコン製セパレータに接続され、かつドレイン電極とゲート電極がともに空気極側のシリコン製セパレータに接続されていることを特徴とする。

[0048]

以下に本発明の第4の実施形態について図面を用いて説明する。図11は本実 施例の半導体装置の断面模式図であり、図番等は図8で付与したものと同様であ り、説明を省略する。本実施形態の半導体装置は、図8におけるCMOSインバ ータをnチャネルMOSトランジスタで置き換えた構造をしている。このnチャ ネルMOSトランジスタでは、ゲート電極39とドレイン電極36がともに燃料 電池の空気極側と接続され、ソース電極37と基板電極32は燃料極側に接続さ れている。従って、燃料電池の出力電圧がトランジスタのしきい値電圧を超えて いるときには常時トランジスタがONして外部負荷に対して電力を供給するが、 電池の出力電圧がしきい値電圧を下回るとトランジスタがOFFとなって電力供 給がストップする。これにより、出力電圧の下限設定が可能となり、燃料電池の トラブル等による電子機器の誤動作を未然に防ぐことができる。また、トランン ジスタのチャネルサイズを変更することにより、燃料電池の出力電流リミッタと しても用いることができる。トランジスタのしきい値電圧は、pウェル44の不 純物濃度やゲート絶縁膜38の膜厚、及びn型ゲート電極39の材質(仕事関数)を変えることにより容易に調整が可能である。一方、図12は、pチャネルM OSトランジスタを用いて上述と同機能の半導体装置を具現化した場合の断面模 式図であり、素子端子と燃料電池間の結線の他は全く同等である。

[0049]

通常、高分子固体電解質膜10を電解質に用いた燃料電池では、単体セルの出力電圧は図14(c)に示したように1V以下であり、実践的には、電源供給を行う回路の使用電圧とのインターフェース回路(DC-DCコンバータ回路など)や出力制御回路(電圧下限リミッタや電流制限回路)などを付加する必要がある。

[0050]

以上の本実施形態のように、燃料電池のインターフェース回路や出力制御回路 を電池内に作り込むことで、非常にコンパクトで軽量、かつインテリジェントな 機能を有したマイクロ電源が実現される。

[0051]

【発明の効果】

本発明の燃料電池によれば、燃料極と空気極、及び電解質膜の3つを含んで構成される膜/電極接合体を、空気もしくは燃料の溝状流路をそれぞれ形成した2枚の半導体板で挟んだ構成において、半導体板を燃料極もしくは空気極の集電体として備えているので、燃料から触媒作用でプロトンを取り出すための燃料極が、電解質膜全面に形成されているため、発生したプロトンを効率良く電解質膜に供給できるようになり、電池の出力低下を抑制することが可能となる。また、燃料及び空気流路を半導体基板中に形成することから、半導体プロセスを用いた高精度な加工と量産効果による低コスト化、薄層化が同時に実現できる。

[0052]

また、半導体板の表面の少なくとも一部に、燃料極もしくは空気極との接触抵抗低減目的のコンタクト層を備えることにより、燃料・空気流路を形成した半導体板と燃料極及び空気極とのコンタクト抵抗を十分低く抑えることができ、燃料・空気極から極めて効率のよい集電が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施形態に係る燃料電池を示す図

【図2】

本発明の第1の実施形態に係る、積層構成にした燃料電池を示す断面模式図

【図3】

本発明の第1の実施形態に係る、空気極側の開口部にシリコングリッドを設け た燃料電池を示す図

【図4】

本発明の第1の実施形態に係る燃料電池の製造工程を示す断面模式図

【図5】

本発明の第1の実施形態に係る燃料電池の製造工程を示す断面模式図

【図6】

本発明の第1の実施形態に係る、基板コンタクト層と燃料・空気流路をそれぞ れ同一面内に形成した燃料電池の断面模式図

【図7】

本発明の第2の実施形態に係る燃料電池を示す断面模式図

【図8】

本発明の第3の実施形態に係る半導体装置を示す断面模式図

【図9】

本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面模式図

【図10】

本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面模式図

【図11】

本発明の第4の実施形態に係る、nチャネルMOSトランジスタを用いた半導体装置を示す断面模式図

【図12】

本発明の第4の実施形態に係る、pチャネルMOSトランジスタを用いた半導体装置を示す断面模式図

【図13】

従来のマイクロ燃料電池を示す断面模式図

【図14】

- (a)常圧型の燃料電池を示す断面模式図
- (b) 大気開放型の燃料電池を示す断面模式図

(c) 両方の燃料電池の電圧-電流密度を示す特性図

【符号の説明】

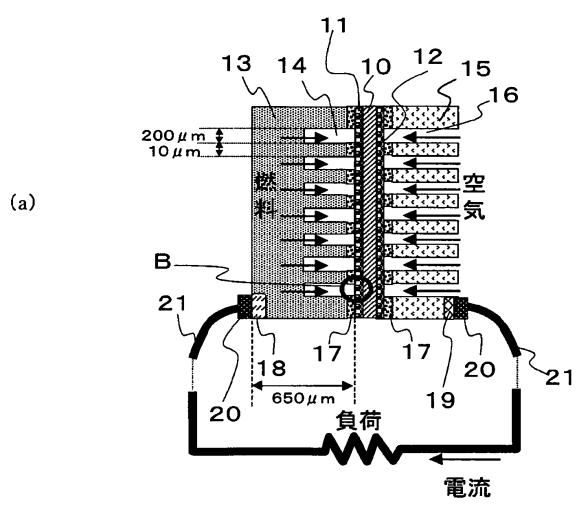
- 10 高分子固体電解質膜
- 11 燃料電極触媒層
- 12 空気電極触媒層
- 13 n型シリコン製セパレータ
- 14 燃料流路
- 15 p型シリコン製セパレータ
- 16 空気流路
- 17 シリコン基板/電極触媒間オーミックコンタクト層
- 18 n型コンタクト層
- 19 p型コンタクト層
- 20 金属膜パターン
- 21 金属配線
- 22 第1のレジストパターン
- 23 第2の金属膜
- 24 第2のレジストパターン
- 25 白金シリサイド膜
- 26 全面レジスト膜
- 27 第3のレジストパターン
- 28 撥水処理膜
- 29 シリコングリッド
- 30 n型基板コンタクト層
- 31 埋め込み酸化膜層
- 32 pウェルコンタクト層
- 33 nウェルコンタクト層
- 34 p型ソース電極
- 35 p型ドレイン電極
- 36 n型ソース電極

特2002-019659

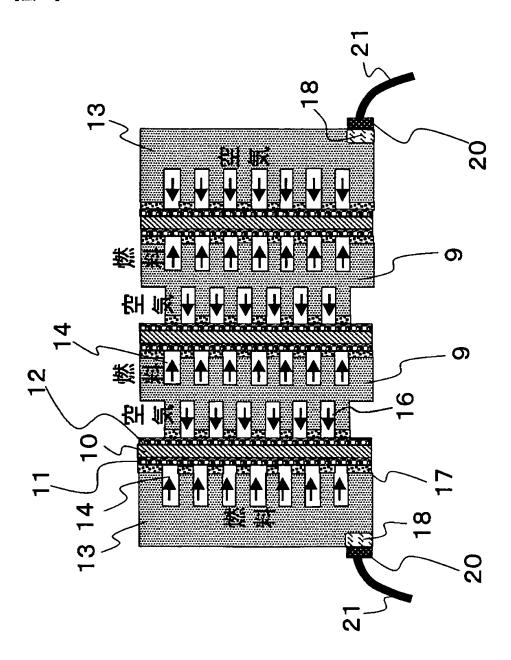
- 37 n型ドレイン電極
- 38 ゲート絶縁膜
- 39 n型ゲート電極
- 40 p型ゲート電極
- 4 1 素子分離絶縁膜
- 42 層間絶縁膜
- 43 アルミ配線
- 44 pウェル
- 45 nウェル
- 46 第4のレジストパターン
- 47 第2のメタルシリサイド膜パターン
- 48 第5のレジストパターン
- 49 絶縁膜開口部
- 50 パッシベーション膜
- 53 アノード側セパレータ
- 54 カソード側セパレータ
- 60 燃料極(触媒・集電層)
- 61 空気極(触媒・集電層)
- 62 燃料流路を加工したn型(100)面方位シリコン基板
- 63 空気流路を加工したn型(100)面方位シリコン基板
- 64 シリコン熱酸化膜
- 70 n型シリコン基板
- 71 縮退した n型不純物拡散層
- 72 白金薄膜
- 73 縮退した p型不純物拡散層
- 74 生成した水

【書類名】 図面

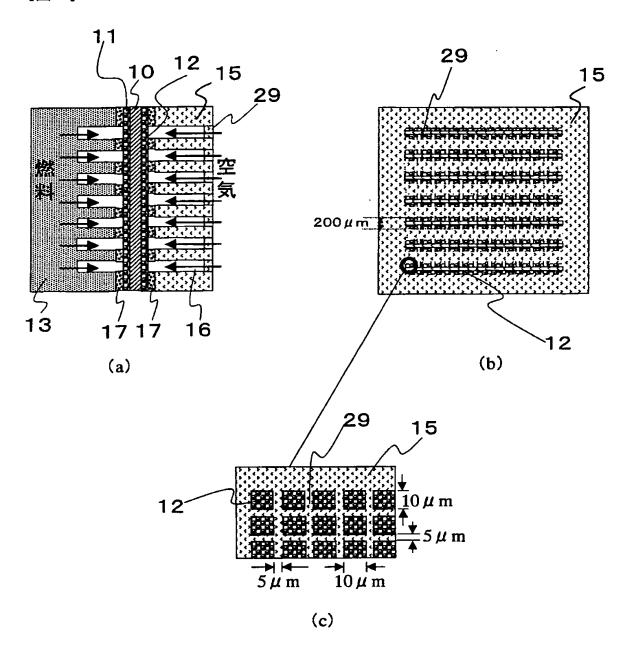
【図1】



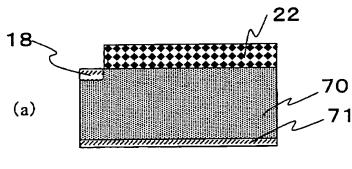
【図2】

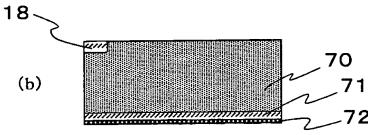


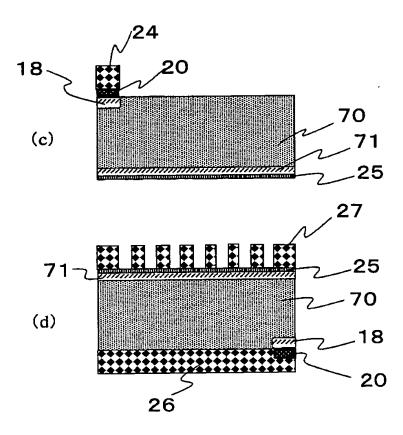
【図3】



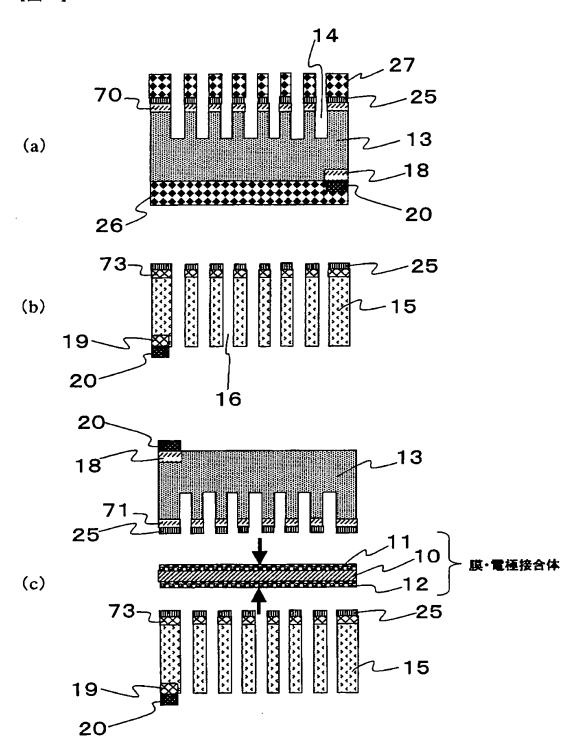
【図4】



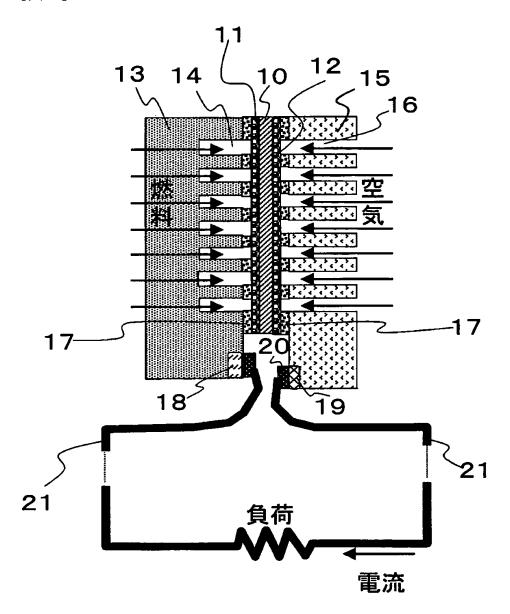




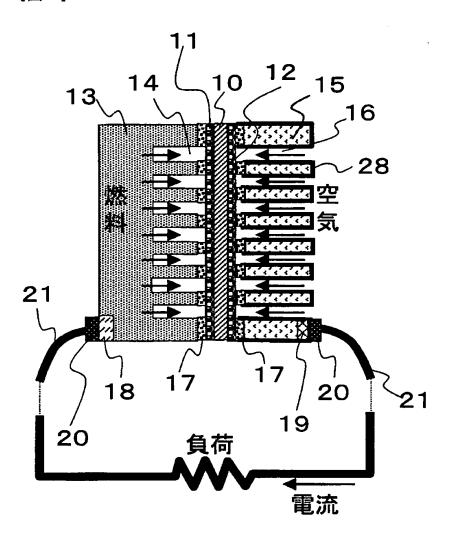
【図5】



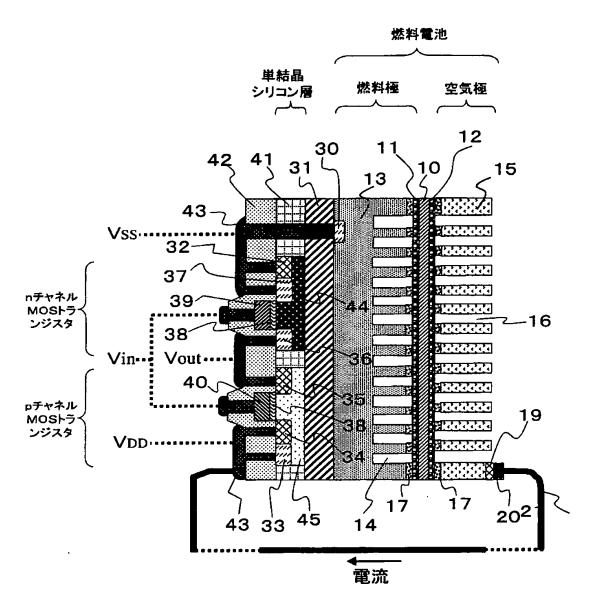
【図6】



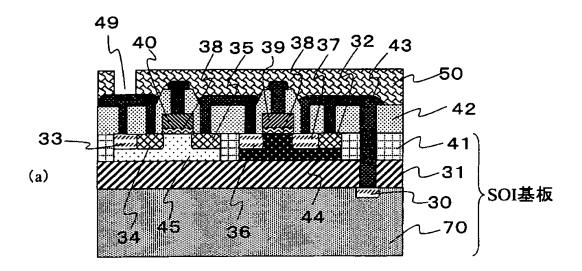
【図7]

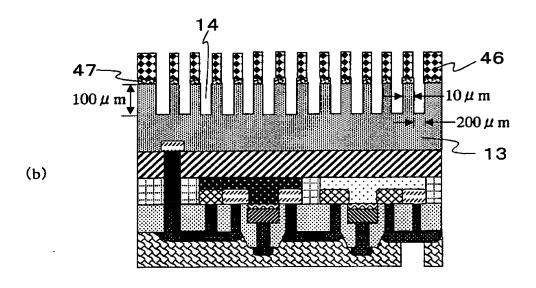


【図8】



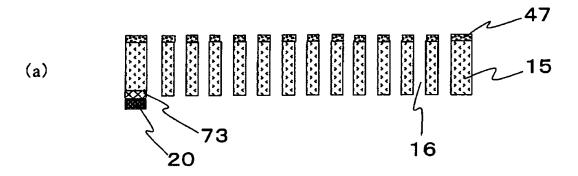
【図9】

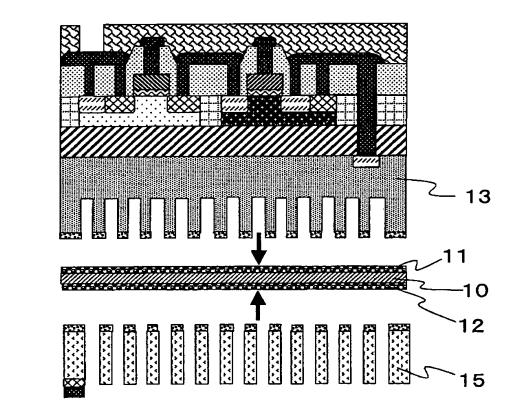




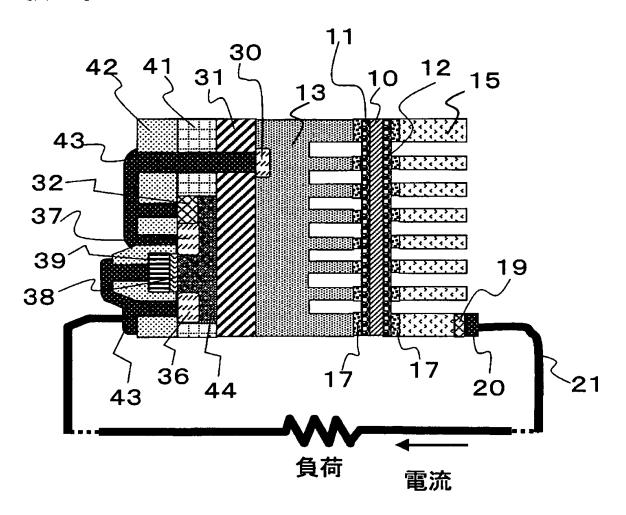
【図10】

(b)



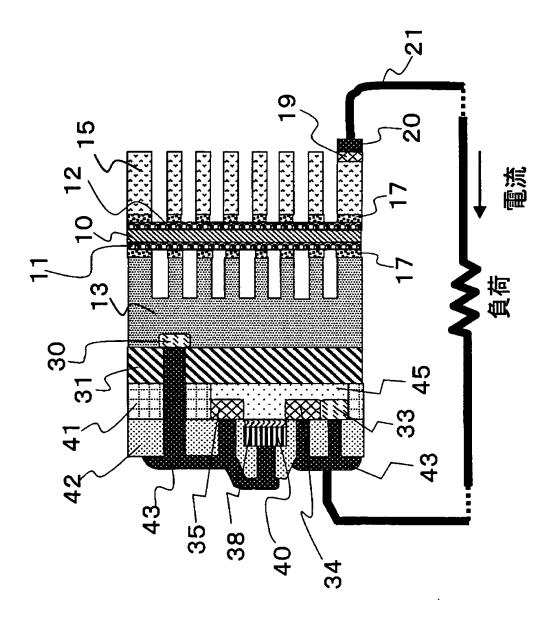


【図11】

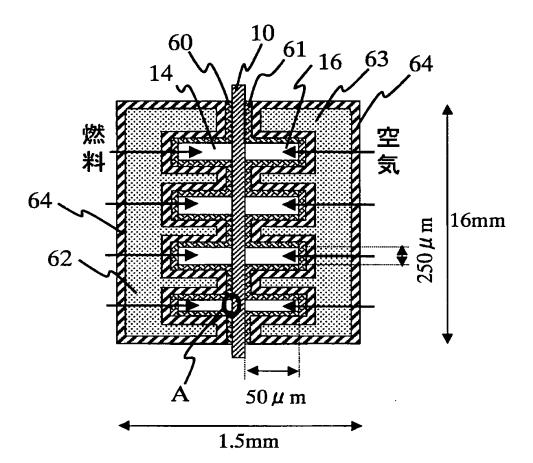


1 1

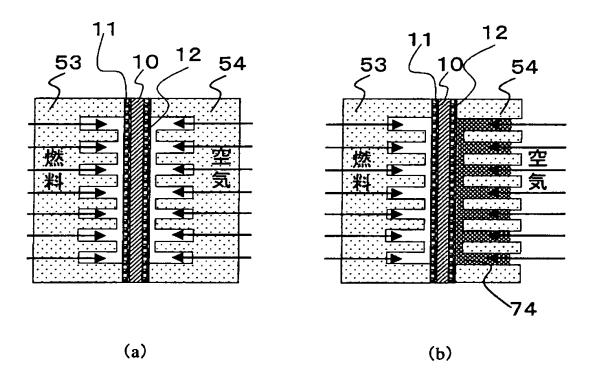
【図12】

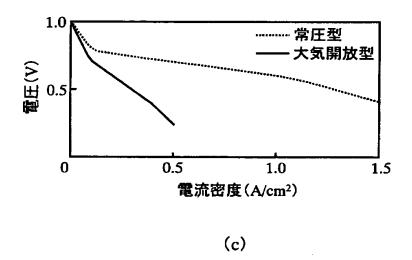


【図13】



【図14】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のシリコン製セパレータを用いた燃料電池の構成では、出力時の電流、電圧ロスが発生し、十分な出力が得られないという課題を有していた。

【解決手段】 パーフルオロスルホン酸系ポリマなどの高分子固体電解質膜10両面に、白金(Pt) 薄膜などの燃料電極触媒層11と空気電極触媒層12が形成されている。燃料流路14を形成したn型シリコン製セパレータ13は、燃料電極触媒層11にシリコン/触媒電極間オーミックコンタクト層17を介して接続され、空気流路16を形成したp型シリコン製セパレータ15は、同じくシリコン/触媒電極間コンタクト層17を介して空気電極触媒層12に接続されている。シリコン/触媒電極間オーミックコンタクト層17は縮退した不純物拡散層と白金シリサイド膜の多層膜である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社